

19.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 13 JAN 2005

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月21日

出願番号
Application Number: 特願2003-393118
[ST. 10/C]: [JP2003-393118]

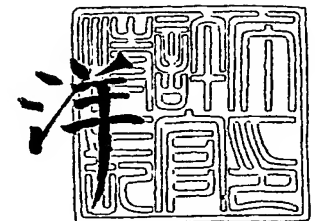
出願人
Applicant(s): タマティーエルオー株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3117539

【書類名】 特許願
【整理番号】 PT2003022
【提出日】 平成15年11月21日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部内
 【氏名】 船造 俊孝
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学大学院理工学研究科内
 【氏名】 宮澤 哲哉
【特許出願人】
 【識別番号】 800000080
 【氏名又は名称】 タマティーエルオー株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100076439
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 飯田 敏三
【選任した代理人】
 【識別番号】 100116355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 柏木 悠三
【選任した代理人】
 【識別番号】 100118131
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐々木 渉
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 016458
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

熱水を用い水熱反応によりでんぷんを加水分解することを特徴とする多糖類の単糖、オリゴ糖化方法。

【請求項 2】

二酸化炭素を加圧した熱水を用いて水熱反応によりでんぷん、寒天、グアルガム、セルロース又はペクチン酸を加水分解することを特徴とする多糖類の単糖化、オリゴ糖化方法。

【請求項 3】

でんぷん含有農業生産物、木材または紙類を原料とし、請求項 1 又は 2 に記載された方法を用いることを特徴とするグルコースの製造方法。

【請求項 4】

ペクチン酸含有農業生産物を原料とし、請求項 2 に記載された方法を用いることを特徴とするガラクトツロン酸の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】多糖類の単糖、オリゴ糖化方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、でんぷん等の多糖類の単糖、オリゴ糖化方法に関し、詳しくは熱水を用い水熱反応によりでんぷん等の多糖類からグルコース等を製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、化石燃料の枯渇やその利用による温室効果ガスの大量放出への懸念から、化石燃料に替わる新たな資源・エネルギー源としてバイオマスが有力な候補として考えられている。バイオマスとして代表的なセルロースを加水分解することによって得られるグルコースやそのオリゴマーは、付加価値のある化学製品、食品、飼料として期待されており、例えば更に醗酵させることによってエタノールを得ることができる。

【0003】

従来、でんぷん等の多糖類の分解法には、(1) 酸加水分解、(2) 酵素加水分解、(3) 亜臨界または超臨界水による加水分解の3つの方法が知られている(例えば、特許文献1、非特許文献1～2参照)。

【0004】

酸加水分解は、塩酸、硫酸などの酸を用いて分解する方法である。この方法では、常温付近あるいは若干加温することにより常圧で操作することができるが、処理時間が比較的長く、処理後に酸の除去または中和操作が必要である。

【0005】

酵素加水分解は、酵素を用いるためコストがかかり、処理時間も長くなる。

【0006】

亜臨界または超臨界水による加水分解は、水の臨界温度(374℃)より高い状態の超臨界水または臨界温度よりわずかに低い亜臨界水を用いて高速加水分解を行う方法である。しかし、この方法はまだ実験・研究段階で実用化されておらず、現段階では粉末試料についてしか報告例がない。また、処理時間は非常に速いが、高温、高圧操作のため生成した単糖類(ブドウ糖など)の二次分解を抑制することが難しく、単糖類収率は低くその分解生成物の方が多くなるという難点がある。

【0007】

【特許文献1】特開2000-210537号公報

【非特許文献1】Shiro Saka and Tomonori Ueno, Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water, Cellulose, 6, p.177-191 (1999)

【非特許文献2】Ortwin Bobleter, Hydrothermal degradation of polymers derived from plant, Prog. Polym. Sci., 19, p.797-841 (1994)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、でんぷん等の多糖類を高速で分解し、効率よくブドウ糖等の単糖類を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、水熱反応によりでんぷんを加水分解することにより、高効率でブドウ糖(グルコース)を製造できることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、

(1) 熱水を用い水熱反応によりでんぷんを加水分解することを特徴とする多糖類の単糖

、オリゴ糖化方法、

(2) 二酸化炭素を加圧した熱水を用いて水熱反応によりでんぷん、寒天、グアルガム、セルロース又はペクチン酸を加水分解することを特徴とする多糖類の単糖化、オリゴ糖化方法、

(3) でんぷん含有農業生産物、木材または紙類を原料とし、(1)又は(2)項に記載された方法を用いることを特徴とするグルコースの製造方法、および

(4) ペクチン酸含有農業生産物を原料とし、(2)項に記載された方法を用いることを特徴とするガラクトロン酸の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の熱水条件下における多糖類の分解方法によれば、処理時間を適宜調節することにより多糖類の重合度を調節することができ、ポリマーからモノマーまで分解生成することができ、単糖類やオリゴ糖を生成することもできる。

また、本発明の方法によれば、でんぷん等の多糖類を高速で分解し、効率よくグルコース等の単糖類を製造することができる。

さらに、本発明の方法によれば、でんぷん含有農業生産物、木材または紙類からグルコースを比較的短時間に高効率で製造することができる。食品廃棄物の多くは含水率が高くその処理が問題となっている。また、廃棄物中に含まれる木材や紙類の量は膨大で再生されず廃棄される割合も多い。本発明によれば、食品廃棄物（でんぷん含有農業生産物）、木材または紙類をブドウ糖まで低分子化することにより、エタノール醗酵、乳酸醗酵、メタン醗酵等の醗酵原料に転換でき、食品廃棄物、農業廃棄物、木材または紙類を資源化することができるという優れた効果を奏する。

また、本発明の方法によれば、ペクチン酸含有農業生産物からガラクトロン酸を比較的短時間に高効率で製造することができる。ガラクトロン酸単糖およびそのオリゴ糖は食品添加物として利用することができ、また重金属の吸着剤としても利用することも考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

本明細書において「多糖類」とは、加水分解によって単糖類を生ずる高分子化合物をいい、具体的には、でんぷん、寒天、グアルガム、セルロース、グリコーゲン、ペクチン酸等が挙げられる。本発明は、特にでんぷん、寒天、グアルガム、セルロース又はペクチン酸のいずれかについて適用するのが好ましい。

【0013】

本発明では、熱水を用いて加水分解を行う。水は、水素イオンと水酸化物イオンとによる加水分解作用を持つが、高温高压水では、これらのイオン量を示すイオン積が大きくなり加水分解作用が激しくなる。

本明細書において「熱水」とは、圧力が5～100MPa、好ましくは10～50MPa、より好ましくは10～30MPaで、かつ、140℃以上、好ましくは150～300℃の条件の水をいい、超臨界水または亜臨界水とは明確に区別される。好ましい温度は分解される多糖類の種類によって異なり、でんぷん、ペクチン酸、グアルガムの場合は160℃以上が好ましく、180～260℃がより好ましく、180～240℃が特に好ましい。セルロースの場合は240℃以上が好ましく、280～300℃がより好ましい。寒天の場合は140℃以上が好ましく、160～260℃がより好ましい。

【0014】

本発明では、熱水に二酸化炭素を加圧して加水分解を行うのが好ましい。熱水中に二酸化炭素を加圧すると熱水の水素イオン濃度は上昇し、pHは低下する。すなわち、酸を添加しなくても酸性下となり、酸による加水分解と同等の効果が得られる。このとき、処理時間を適宜調節することにより、重合度が大きい微粒子からモノマー（グルコース）まで

でんぶんの重合度を調節することができる。

また、高温での処理のため、常温あるいは過熱酸溶液（100℃以下）による酸加水分解（時間オーダー）に比べて非常に速い（30分以下）処理速度が得られる。

使用する二酸化炭素の量は多いほど好ましく、熱水の溶解度の飽和量に達する最大限度量が特に好ましい。

【0015】

本発明によれば、請求項1の記載の発明においては、単糖としてのグルコースと、オリゴ糖としてマルトース、マルトオリゴ糖が生成し、単糖から重合度30程度のオリゴ糖まで生成する。全体の生成物中に単糖としてのグルコースを主として生成させるには反応条件を、熱水温度200～240℃、反応時間5～90分とするのが好ましい。なお、最適な反応条件は、熱水温度が高ければ反応時間は短くてもよく、熱水温度が低ければ反応時間は長くなると考えられる。

【0016】

本発明において単糖とオリゴ糖との分離は、クロマトグラフィー（特にゲルろ過クロマトグラフィー）や、溶解度の差を利用した晶析などによって行うことができる。

【0017】

請求項2に係る発明においては、熱水条件に加えて二酸化炭素を使用することで、単糖類の二次分解を抑制しつつ生成物中の単糖の収率が著しく向上する。例えばでんぶんでは収率を10倍近く増大させることができ、熱水のみではほとんど分解しない寒天およびグアルガムでは収率を約10～25%に向上させることができる。

【0018】

加水分解反応後は減圧して常圧に戻す。特に、熱水に二酸化炭素を加圧した場合は、減圧することにより溶液中の二酸化炭素濃度が低下する。高温ほど二酸化炭素の溶解度は低いため、溶液はほぼ弱酸性となる（常温での二酸化炭素の飽和溶解度からはpH=5程度）。したがって、本発明では、反応後に中和操作を行う必要性がない。

【0019】

反応器は回分式であっても流通式であってもよいが、工業的観点から流通式反応器の方が好ましい。流通式反応器を用いる場合、固体試料を反応器中に固定し、熱水および必要により二酸化炭素を流通させる。グルコースなどの生成物は生成後反応器中に存在すると分解していき、醗酵阻害の原因となる5-HMF（5-ヒドロキシメチルフural）の生成原因となるが、流通式反応器を用いて二酸化炭素を流通させた場合、反応器を出た試料を減圧するだけで二酸化炭素は溶液から霧散し、これにより水の酸性度が低下し、加水分解反応が急激に減速し、その結果として生成物の二次分解を抑制することができる。

【0020】

次に、でんぶん含有農業生産物、木材または紙類を原料としたグルコースの製造方法ならびにペクチン酸含有農業生産物を原料としたガラクトロン酸の製造方法について説明する。

でんぶん含有農業生産物、木材もしくは紙類、またはペクチン酸含有農業生産物を原料として上記の多糖類分解方法を行うことにより、ブドウ糖やガラクトロン酸及びそれらのオリゴ糖を製造することができる。

でんぶん含有農業生産物の具体例としては、例えば、ジャガイモ、サツマイモ、キャッサバ、トウモロコシ、米、麦などが挙げられる。また、ペクチン酸含有農業生産物の具体例としては、例えば、柑橘類、リンゴ、シュガービートなどが挙げられる。

【0021】

この方法を利用して、でんぶん含有農業生産物やペクチン酸含有農業生産物を含む食品廃棄物、木材、または紙類を資源として利用することが可能となる。具体的には、得られたブドウ糖やそのオリゴ糖は、食品、医薬品原料などの分野で利用することができる。

また、でんぶんを含む食品廃棄物、木材または紙類をブドウ糖及びそのオリゴ糖に変換し、醗酵原料へ変換することもできる。具体的には、エタノール醗酵、乳酸醗酵、メタン発酵の原料を製造することができる。

【0022】

エタノール醗酵の場合、エタノールを製造することができ、燃料として利用することができる。また、エタノールからエチレンを生産することができ、工業的に有用な各種化合物を製造することができる。

【0023】

乳酸醗酵の場合、乳酸を製造することができ、生分解性プラスチックの原料として利用することができる。

【0024】

メタン醗酵の場合、メタンを製造することができ、燃料として利用することができる。また、メタンから水素を生産することができ、燃料電池の原料として利用することができる。

【0025】

得られたガラクトツロン酸単糖およびそのオリゴ糖は食品添加物として利用することができる。また、最近では重金属の吸着剤としての利用が検討されている。

【0026】

以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

【実施例1】

【0027】

室温の回分式小型反応器（内容積 3.3 mL）にでんぷん 0.03 g、水 3 mL を入れ反応器を閉じ、200℃に保ってある溶融塩浴に反応器を投入し水熱反応を開始させた。30分後、反応器を溶融塩浴から取り出し、水で急冷して反応を停止させた。なお、ここで溶融塩浴を用いたのは電気炉加熱式より短時間で所定温度に達するためであり、約1分程度で所定温度に達する。

反応後のグルコース収率（質量%）は、

$$(\text{グルコースの炭素質量 (g)} / \text{でんぷんの炭素質量 (g)}) \times 100$$

の数式より求めた。

その結果、63.2 質量%という高収率でグルコースが得られた。また、グルコースの分解生成物であるアルデヒド類のフルフラール及び5-ヒドロキシメチルフルフラールの収率について同様に計算したところ、それぞれ0 質量%および8.41 質量%に抑制することができた。

【実施例2】

【0028】

反応器にでんぷん試料 0.03 g、水 3 mL を入れ、更に気体の二酸化炭素を所定量導入し、反応時間を15分としたこと以外は実施例1と同様にして加水分解反応を行った。

結果を図1のグラフに示す。図1のグラフにおいて、縦軸は上記の計算により求めたグルコース収率（%）であり、横軸は反応器に仕込んだ二酸化炭素の質量（g）である。図1から明らかなように、二酸化炭素を全く添加しない場合はグルコース収率が5%以下であったが、仕込んだ二酸化炭素量の増加と共にグルコース収率が増加した。このことから熱水と二酸化炭素を組合わせて加水分解を行うと、熱水のみで加水分解を行うのに比べてグルコース収率が増加することがわかった。

【実施例3】

【0029】

原料のでんぷんに代えて寒天を用い、熱水温度を160℃とし、反応時間を15分及び30分としたこと以外は実施例2と同様に試験を行った。結果を図2のグラフに示す。図2から明らかなように、寒天の場合、熱水のみではほとんど単糖が得られなかったが、熱水と二酸化炭素を組合わせて水熱反応による加水分解を行うと、熱水のみで加水分解を行うのに比べて著しく単糖収率が増加することがわかった。

【実施例4】

【0030】

原料のでんぷんに代えてグアルガムを用いたこと以外は実施例 2 と同様に試験を行った。結果を図 3 のグラフに示す。図 3 から明らかなように、グアルガムの場合も、熱水と二酸化炭素を組合わせて水熱反応による加水分解を行うと、熱水のみで加水分解を行うのに比べて著しく単糖類の収率が增加することがわかった。

【実施例 5】

【0031】

でんぷん試料をでんぷん含有農業生産物（小麦、馬鈴薯、さつまいも）由来のでんぷんに代えたこと以外は実施例 1 と同様に試験を行ったところ、熱水のみで約 50 質量%の高収率でグルコースに変換することができた。また、とうもろこし由来のでんぷんに代えて同様に試験を行ったところ、熱水のみで約 30 質量%の高収率でグルコースに変換することができた。このことからでんぷん含有農業生産物を資源化して有効活用することができることがわかった。

【実施例 6】

【0032】

食品廃棄物として小麦、米、馬鈴薯、さつまいも、パン、ご飯、せんべいを用いて、実施例 2 と同様に試験を行ったところ、いずれも高収率でグルコースに変換することができた。このことから食品廃棄物を資源化して有効活用することができることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0033】

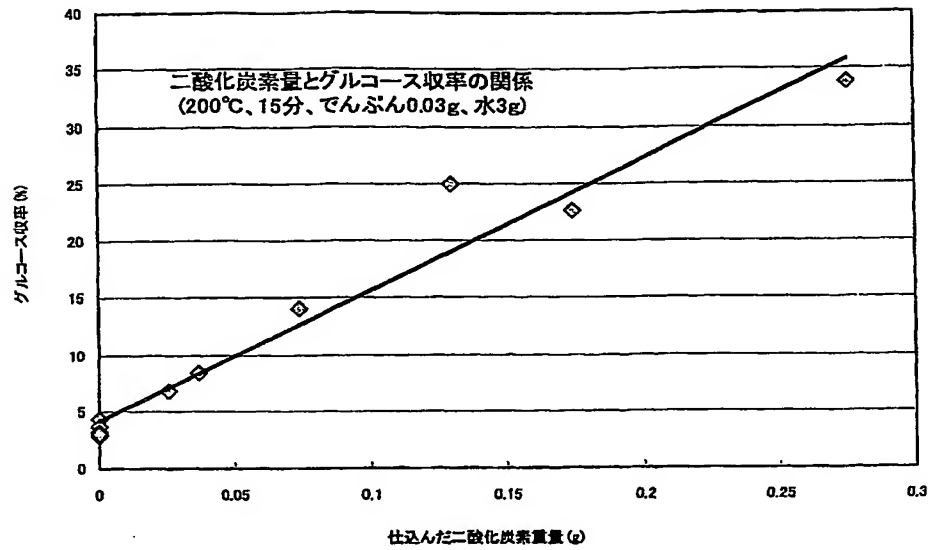
【図 1】 実施例 1 の結果を示したグラフである。

【図 2】 実施例 2 の結果を示したグラフである。

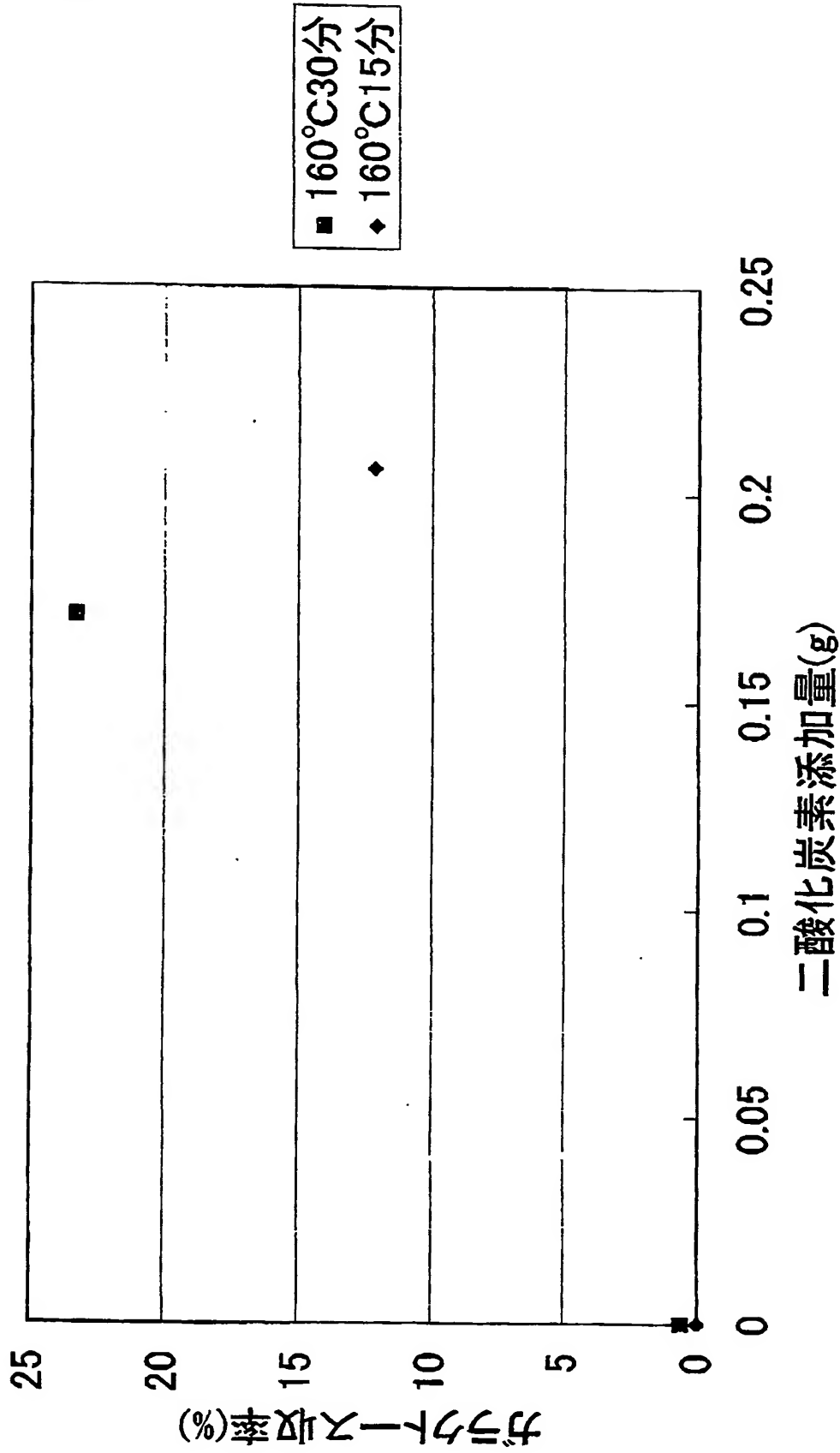
【図 3】 実施例 3 の結果を示したグラフである。

【書類名】 図面

【図1】

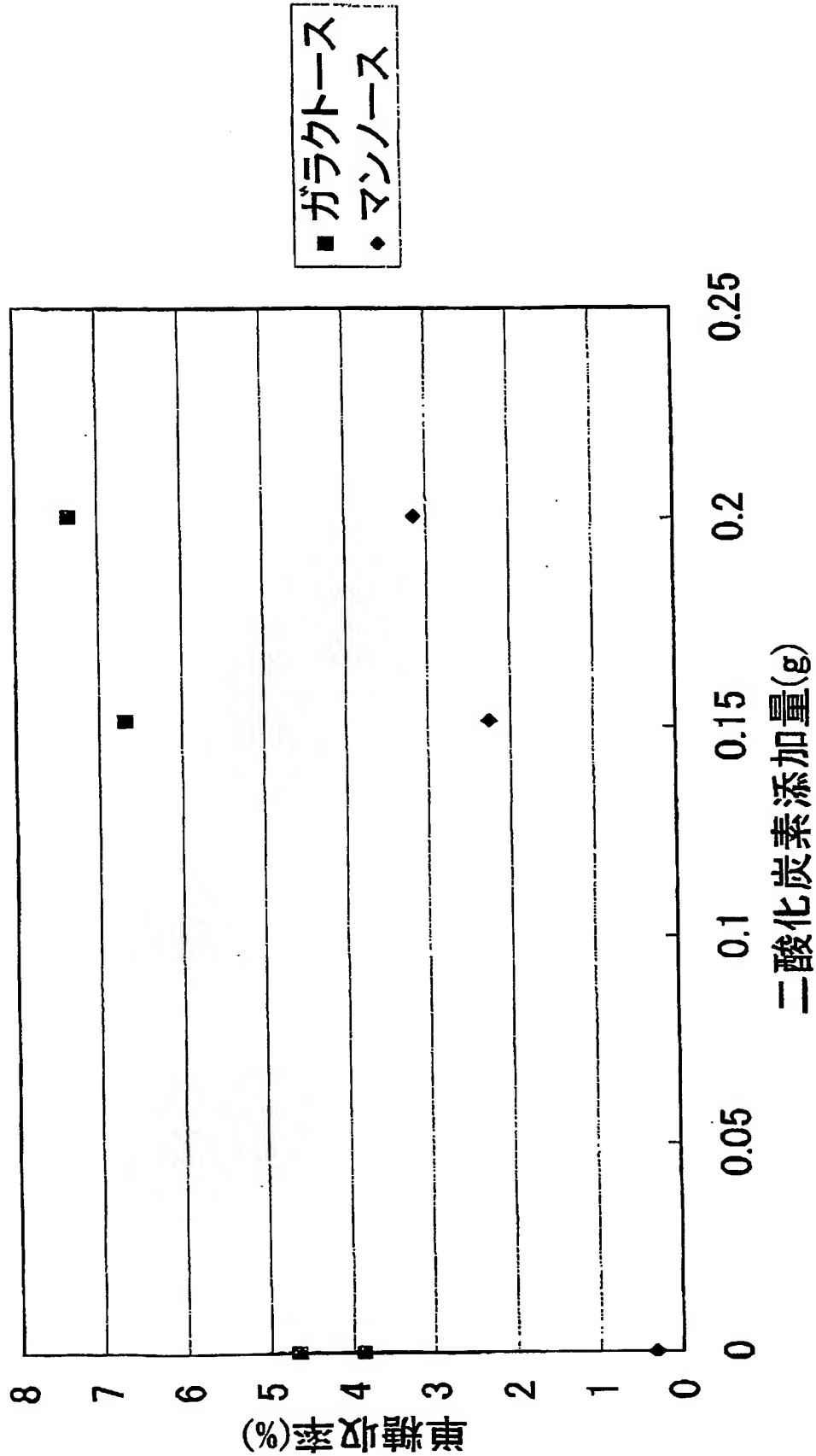


【図 2】



Agar(かんてん)からのガラクトース生成に対する二酸化炭素の効果

【図 3】



ゲルガムの加水分解における二酸化炭素の効果
(反応温度200℃、反応時間15分)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 でんぷん等の多糖類を高速で分解し、効率よくグルコース等の単糖類を製造する方法を提供する。

【解決手段】 熱水を用い水熱反応によりでんぷんを加水分解してグルコースなどを得る多糖類の単糖、オリゴ糖化方法。

【選択図】 なし

特願 2003-393118

出願人履歴情報

識別番号

[800000080]

1. 変更年月日

2001年 8月30日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都八王子市旭町9番1号 八王子スクエアビル11階

氏名

タマティーエルオー株式会社